```
1/7/1
DIALOG(R) File 351: Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.
011088399
WPI Acc No: 1997-066323/199707
 Washing compsn. inhibiting colour transfer - contg. surfactant,
 polyvinyl pyrrolidone and active oxygen bleach, with low content of
 nonionic surfactant
Patent Assignee: HENKEL KGAA (HENK )
Inventor: POCHANDKE W; SANDKUEHLER P; SMULDERS E
Number of Countries: 017 Number of Patents: 006
Patent Family:
              Kind
Patent No
                     Date
                              Applicat No
                                             Kind
                                                     Date
DE 19524451
              Al 19970109 DE 1024451
                                              Α
                                                  19950707
                                                             199707
WO 9703166
               Α1
                   19970130
                             WO 96EP2847
                                              Α
                                                  19960629
                                                             199711
EP 850292
               A1
                   19980701 EP 96924815
                                              Α
                                                  19960629
                                                             199830
                             WO 96EP2847
                                              A
                                                  19960629
EP 850292
               В1
                   20010411 EP 96924815
                                              Α
                                                  19960629
                                                             200121
                             WO 96EP2847
                                              Α
                                                  19960629
DE 59606783
               G
                   20010517
                             DE 506783
                                              Α
                                                  19960629
                                                             200128
                              EP 96924815
                                              Α
                                                  19960629
                             WO 96EP2847
                                              Α
                                                  19960629
               T3 20010616 EP 96924815
ES 2156285
                                              Α
                                                  19960629
Priority Applications (No Type Date): DE 1024451 A 19950707
Cited Patents: EP 508034; EP 628624; EP 653480
Patent Details:
Patent No Kind Lan Pg
                         Main IPC
                                      Filing Notes
                     8 C11D-001/83
DE 19524451
              Α1
WO 9703166
              A1 G 28 C11D-003/00
   Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC
   NL PT SE
                       C11D-003/00
EP 850292
              A1 G
                                      Based on patent WO 9703166
   Designated States (Regional): AT BE DE ES FR IT NL
                       C11D-003/00
              B1 G
                                      Based on patent WO 9703166
   Designated States (Regional): AT BE DE ES FR IT NL
DE 59606783
                       C11D-003/00
                                      Based on patent EP 850292
                                      Based on patent WO 9703166
              Т3
                       C11D-003/00
ES 2156285
                                      Based on patent EP 850292
Abstract (Basic): DE 19524451 A
        A washing compsn. which inhibits transfer of colour contains (a)
    surfactant, (b) polyvinylpyrrolidone, (c) an active O2 bleach and (d)
    up to 8 wt.% of nonionic surfactant.
        Also claimed is the process for inhibiting colour transfer, wherein
    coloured textiles are washed, alone or with white textiles, in a liquor
    contg. at least for a time (pref. 5-90, esp. 10-70 \text{ mins.}) 0.1-1 \text{ g/l}
    (0.05-0.2 \text{ g/l}) of polyvinylpyrrolidone and 0.01-0.2 \text{ g/l} (0.03-0.15 \text{ g/l})
```

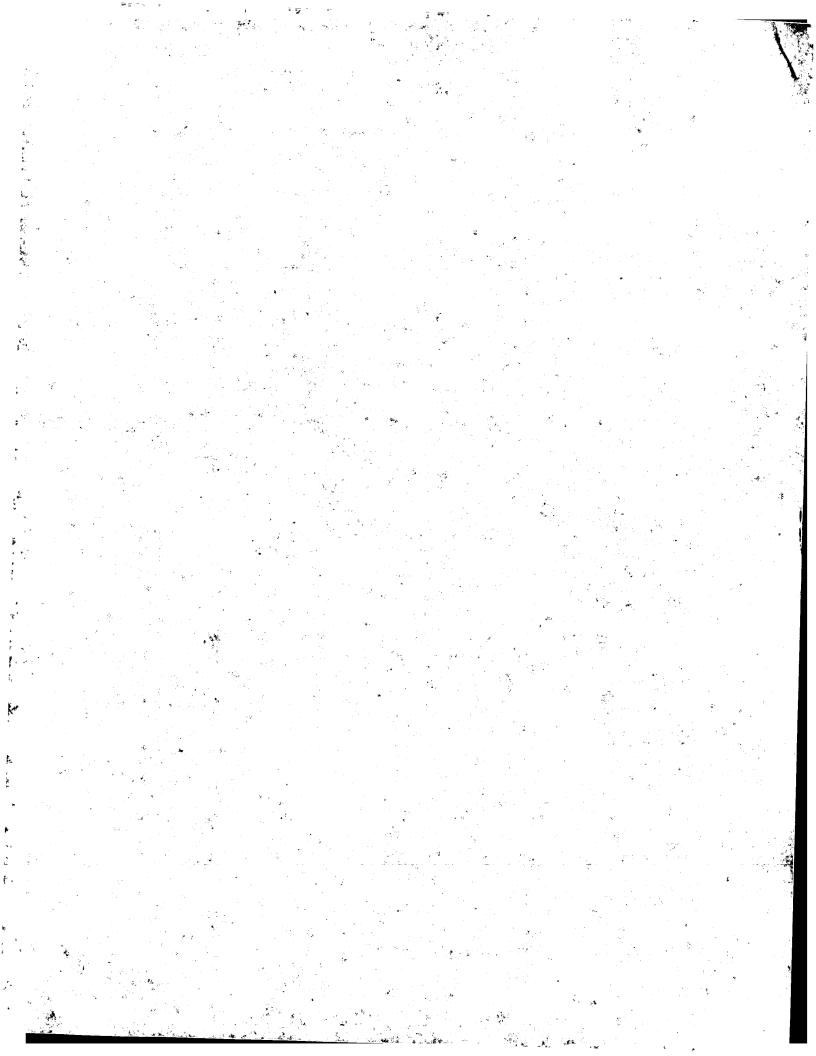
Dwg.0/0
Derwent Class: A14; A97; D25; E19
International Patent Class (Main): C11D-001/83; C11D-003/00
International Patent Class (Additional): C08L-039/06; C11D-003/37;

in the liquor from bleaching agent and bleach activator.

washing of other colour (claimed).

of active O2, pref. at up to 60 (30-60) deg. C. Pref. the effect of active O2 is reinforced by in situ formation of peroxycarboxylic acids

USE - Use of the compsn. to wash coloured washing, to prevent change in colour and to inhibit transfer of colour in washing whites or



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/03166 C11D 3/00, 3/39, 3/395, 3/37 A1 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. Januar 1997 (30.01.97)

PCT/EP96/02847 (21) Internationales Aktenzeichen:

(22) Internationales Anmeldedatum: 29. Juni 1996 (29.06.96)

(30) Prioritätsdaten:

195 24 451.6

7. Juli 1995 (07.07.95)

DE

(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: SANDKÜHLER, Peter; Zum Lerchenfeld 9, D-41812 Erkelenz (DE). POCHANDKE, Winfried; Hegelstrasse 19, D-40789 Monheim (DE). SMULDERS, Eduard; Menzelweg 15, D-40724 Hilden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: europäisches Patent (AT. BE. CH. DE. DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: COLOUR TRANSFER-INHIBITING WASHING AGENT

(54) Bezeichnung: FARBÜBERTRAGUNGSINHIBIERENDES WASCHMITTEL

#### (57) Abstract

The invention concerns colour transfer-inhibiting washing agents whose object is to optimize the washing process by minimizing colour transfer, maximizing colour shade maintenance and maximizing cleaning performance. This object is substantially achieved by lowering the content of non-ionic surfactant to amounts of at most 8 wt %. The agents can be used in processes for preventing changes in colour shades and for inhibiting colour transfer to white or differently-coloured laundry when washing coloured laundry, alone or combined with white laundry, in aqueous, surfactant-containing liquor.

#### (57) Zusammenfassung

Bei farbübertragungsinhibierenden Waschmitteln sollte eine Optimierung in Hinblick auf eine Minimierung der Farbübertragung und eine Maximierung der Farbtonerhaltung sowie eine Maximierung der Reinigungsleistung vorgenommen werden. Dies gelang im wesentlichen durch die Absenkung des Gehaltes an nichtionischem Tensid auf Mengen bis zu höchstens 8 Gew.-%. Die Mittel können in Verfahren zur Verhinderung von Farbtonänderungen und zur Inhibierung der Farbübertragung auf weiße oder andersfarbige Wäsche beim Waschen von farbiger Wäsche, allein oder in Kombination mit weißer Wäsche, in wäßriger, tensidhaltiger Flotte verwendet werden.

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	M	
AT	Österreich	GE	Georgien	MX	Mexiko
ΑÜ	Australien	GN	Guinea	NE	Niger
BB	Barbados	GR	Griechenland	NL	Niederlande
BE	Belgien	HU	Ungarn	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	IE	Irland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	ľT	Italien	PL	Polen
BJ	Benin	JP	Japan	PT	Portugal
BR	Brasilien	KE	Kenya	RO	Rumänien
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	KP		SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Demokratische Volksrepublik Korea Republik Korea	SE	Schweden
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SG	Singapur
CH	Schweiz	u	Liechtenstein	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LR	Liberia	SN	Senegal
CN	China	LK		SZ	Swasiland
CS	Tschechoslowakei	LU	Litauen	TD	Tschad
CZ	Tschechische Republik	LV	Luxemburg	TG	Togo
DΕ	Deutschland	MC	Lettland	TJ	Tadschikistan
OK	Dänemark	MD	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
Œ	Estland	MG	Republik Moldau	UA	Ukraine
S	Spanien	ML	Madagaskar	UG	Uganda
ī	Finnland	MN	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
TR	Frankreich	MR MR	Mongolei	UZ	Usbekistan
GA.	Gabon		Mauretanien	VN	Vietnam
	00000	MW	Malawi		

## "Farbübertragungsinhibierendes Waschmittel"

Die Erfindung betrifft ein Waschmittel zur Anwendung in Waschverfahren für Buntwäsche, das Farbübertragungsinhibitor und Bleichmittel sowie gegebenenfalls Bleichaktivator enthält, ein Verfahren zum Waschen von farbiger Wäsche, ein Verfahren zur Verhinderung von Farbtonänderungen und zur Inhibierung der Farbübertragung sowie die Verwendung der genannten Waschmittel in derartigen Verfahren.

Waschmittel zur Anwendung in Haushaltswaschverfahren für Buntwäsche, sogenannte Color-Waschmittel, sind in aller Regel frei von Bleichmitteln, um die oxidative Schädigung der Textilfarbstoffe zu vermeiden. Insbesondere nach mehrfachen Wäschen besteht ansonsten die Gefahr, daß die Erhaltung des Farbtons der Buntwäsche beeinträchtigt wird, wenn es zur Oxidation des Farbstoffs an der Oberfläche der Textilien kommt. Andererseits ist der Einsatz von Bleichmittelsystemen, das heißt von Kombinationen aus Aktivsauerstoffverbindungen mit unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltenden Bleichaktivatoren, in Waschmitteln äußerst wünschenswert, da durch die Bleichwirkung an Wäscheschmutz die Reinigungsleistung des Waschmittels erhöht wird und die Bleichmittel zudem vergrauungsinhibierend, keimtötend und geruchstilgend wirken können, so daß durch ihren Einsatz zusätzlich die Hygiene beim Waschen erhöht wird.

Color-Waschmittel enthalten normalerweise Wirkstoffe zur Farbübertragungsinhibierung, um das Verfärben von Wäscheteilen, das heißt eine Übertragung von Farbstoffen, die von der Buntwäsche abgelöst worden sind und in die Waschflotte gelangen, auf andersfarbige Textilien zu verhindern. Man nimmt an, daß derartige Farbübertragungsinhibitoren die Farbstoffe stabilisierend komplexieren und in der Waschflotte halten. Zu den besonders wirksamen Farbübertragungsinhibitoren gehört bekanntermaßen Polyvinylpyrrolidon.

Bereits mehrfach, zum Beispiel in den europäischen Patentanmeldungen EP 628 624 und EP 653 480, ist vorgeschlagen worden, üblichen Vollwaschmitteln, die eine Kombination aus peroxidischem Bleichmittel, beispielsweise Perborat oder Percarbonat, mit Bleichaktivator, beispielsweise N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED), enthalten, geringe Mengen, beispielsweise bis zu 1 Gew.-%, Polyvinylpyrrolidon zuzusetzen.

Aus der deutschen Patentanmeldung DE 43 12 648 ist ein Waschmittel mit verfärbungsinhibierenden Eigenschaften bekannt, das mehr als 8 Gew.-% an nichtionischem Tensid, 10 Gew.-% bis 80 Gew.-% Builder und 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon sowie bis zu 10 Gew.-% Peroxobleichmittel enthält. Ein solches Mittel kann auch Bleichaktivatoren enthalten.

Aufbauend auf diesem Stand der Technik wurde im Rahmen von weitergehenden Untersuchungen gefunden, daß überraschenderweise eine Minimierung der Farbübertragung und eine Maximierung der Farbtonerhaltung sowie eine Maximierung der Reinigungsleistung erreicht werden kann, wenn man die Menge an nichtionischem Tensid absenkt und gegebenenfalls bestimmte Mengen an Bleichaktivator einarbeitet.

Gegenstand der Erfindung ist ein farbübertragungsinhibierendes Waschmittel, enthaltend Tensid, Polyvinylpyrrolidon und Bleichmittel auf Aktivsauerstoffbasis, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es nichtionisches Tensid nur in Mengen bis zu 8 Gew.-% enthält.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein farbübertragungsinhibierendes Waschmittel, enthaltend nichtionisches Tensid in Mengen bis zu 8 Gew.-%, Bleichmittel auf Aktivsauerstoffbasis und Polyvinylpyrrolidon, welches zusätzlich unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltenden Bleichaktivator enthält, wobei das Gewichtsverhältnis von Bleichaktivator zu Polyvinylpyrrolidon unter 5, vorzugsweise unter 4 und insbesondere im Bereich von 0,5 bis 3,5 beträgt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Waschen von farbiger Wäsche, allein oder in Kombination mit weißer Wäsche, in wäßriger, tensidhaltiger Flotte, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die

Waschflotte zumindest zeitweise eine Konzentration an Polyvinylpyrrolidon im Bereich von 0.01~g/l bis 1~g/l, insbesondere von 0.05~g/l bis 0.2~g/l, und eine Konzentration an Aktivsauerstoff im Bereich von 0.01~g/l bis 0.2~g/l, insbesondere von 0.03~g/l bis 0.15~g/l aufweist.

Eine Modifikation eines derartigen Verfahrens besteht in einem Verfahren zur Verhinderung von Farbtonänderungen und zur Inhibierung der Farbübertragung auf weiße oder andersfarbige Wäsche beim Waschen von farbiger Wäsche, allein oder in Kombination mit weißer Wäsche, in wäßriger, tensidhaltiger Flotte, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Waschflotte zumindest zeitweise eine Konzentration an Polyvinylpyrrolidon im Bereich von 0.01~g/l bis 1~g/l, insbesondere von 0.05~g/l bis 0.2~g/l, und eine Konzentration an Aktivsauerstoff im Bereich von 0.01~g/l bis 0.2~g/l, insbesondere von 0.03~g/l bis 0.2~g/l, insbesondere von 0.03~g/l bis 0.2~g/l, insbesondere von 0.03~g/l bis 0.2~g/l aufweist.

Vorzugsweise werden in diesen Verfahren die Konzentrationen an Polyvinylpyrrolidon und Aktivsauerstoff in der Waschflotte über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 90 Minuten, insbesondere von 10 Minuten bis 70 Minuten aufrechterhalten. Dabei kann die Wirkung des Aktivsauerstoffs durch die insitu-Bildung von Peroxocarbonsäure in der Waschflotte aus Bleichmittel auf Aktivsauerstoffbasis und Bleichaktivator verstärkt werden. Vorzugsweise werden die genannten Verfahren so durchgeführt, daß die Waschflotte eine Temperatur von bis zu 60 °C, insbesondere im Bereich von 30 °C bis 60 °C aufweist. Bevorzugt ist die Verwendung erfindungsgemäßer Mittel in derartigen Verfahren, doch können die Komponenten auch einzeln oder in nicht erfindungsgemäßen Kombinationen in die vorzugsweise in einer Haushaltswaschmaschine befindliche Flotte dosiert werden.

Farbübertragungsinhibierendes Polyvinylpyrrolidon ist in erfindungsgemäßen Mitteln, die flüssig, pastenförmig oder fest, worunter in nicht abschließender Aufzählung sowohl pulverförmige als auch kompaktierte, extrudierte und tablettierte Mittel verstanden werden sollen, sein können, vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,4 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% enthalten. Es weist vorzugsweise eine Molmasse im Bereich von 5 000 bis 4 000 000, insbesondere im Bereich von 10 000 bis 100 000 auf. Brauchbar sind sowohl die beispielsweise aus der europäischen

Patentanmeldung EP 262 897 bekannten Polyvinylpyrrolidone mit Molgewichten von 15 000 bis 50 000 wie auch die aus der internationalen Patentanmeldung bekannten Polyvinylpyrrolidone mit Molgewichten 1 000 000, insbesondere von 1 500 000 bis 4 000 000. Gewünschtenfalls können in den Mitteln zusätzlich weitere farbübertragungsinhibierende Substanzen enthalten sein, beispielsweise die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 28 14 287 oder DE 38 03 630 oder den internationalen Patentanmeldungen WO 94/10281, WO 94/26796, WO 95/03388 und WO 95/03382 bekannten N-Vinylimidazol/N-Vinylpyrrolidon-Copolymere, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 28 14 329 bekannten Polyvinyloxazolidone, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 610 846 bekannten Copolymere auf Basis von Vinylmonomeren und Carbonsäureamiden, die aus der internationalen Patentanmeldung WO 95/09194 bekannten pyrrolidongruppenhaltigen Polyester und Polyamide, die aus der internationalen Patentanmeldung WO 94/29422 bekannten gepfropften Polyamidoamine und Polyethylenimine, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 43 28 254 bekannten Polymere mit Amidgruppen aus sekundären Aminen, die aus der internationalen Patentanmeldung WO 94/02579 oder der europäischen Patentanmeldung EP 135 217 bekannten Polyamin-N-Oxid-Polymere, die aus der europäischen Patentanme ldung EP 584 738 bekannten Polyvinylalkohole, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 584 709 bekannten Copolymere auf Basis von Acrylamidoalkenylsulfonsäuren, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 630 964 bekannten Mangankomplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 596 187 bekannten Porphin-, Porphyrin- oder Phthalocyanin-Komplexe und/oder enzymatische Systeme, wie sie zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 92/18687 und WO 91/05839 bekannt sind.

Bleichmittel auf Aktivsauerstoffbasis sind im erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in Mengen von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 6 Gew.-% bis 15 Gew.-% enthalten. Zu den in Betracht kommenden Bleichmitteln gehören die in Waschmitteln in der Regel verwendeten Persauerstoffverbindungen wie Wasserstoffperoxid sowie Perborat, das als Tetra- oder Monohydrat vorliegen kann, Percarbonat, Perpyrophosphat und Persilikat, die als Alkalisalze, üblicherweise als Natriumsalze vorliegen. Vorzugsweise wird Wasserstoffperoxid, Alkaliperborat-Monohydrat und/oder Alkalipercarbonat eingesetzt.

Unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltender Bleichaktivator ist, falls vorhanden, in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 7 Gew.-% enthalten. Zu derartigen Bleichaktivatoren gehören die üblicherweise verwendeten N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril, N-acylierte Hydantoine, wie sie beispielsweise aus den deutschen Patentanmeldungen DE 14 67 582 oder DE 43 38 920 bekannt sind, Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide, Cyanurate und Lactame, wie die beispielsweise aus der internationalen Patentanmeldung WO 95/00626 bekannten N-Acyl-Valerolactame die beispielsweise aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/27970, WO 94/28103 und WO 94/28105 bekannten N-Acyl-Caprolactame, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-isononanoyl-phenolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose. Brauchbar sind auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 43 38 922 bekannten Pyroglutaminsäureederivate. Vorzugsweise wird der Bleichaktivator aus den unter Perhydrolysebedingungen lineare oder verzweigtkettige aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Peroxocarbonsäure mit 2 bis 12 C-Atomen abspaltenden Verbindungen und deren Gemischen ausgewählt. Die Bleichaktivatoren, insbesondere zum Einsatz in festen beziehungsweise pulverförmigen Mitteln, können zur Vermeidung der Wechselwirkung mit den Perverbindungen bei der Lagerung in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen beziehungsweise granuliert worden sein, wobei mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetylethylendiamin mit mittleren Korngrößen von 0,01 mm bis 0,8 mm, wie es beispielsweise nach dem in der europäischen Patentschrift EP 037 026 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, und/oder granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin, wie es nach dem in der deutschen Patentschrift DD 255 884 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, besonders bevorzugt ist.

In den weiteren Inhaltsstoffen der Mittel ist man nicht beschränkt, wobei jedoch, da es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um solche zur Anwendung in Waschverfahren für Buntwäsche handelt, sie vorzugsweise frei von optischen Aufhellern sind.

Tenside, insbesondere anionische und/oder nichtionische Tenside, können gewünschtenfalls in den erfindungsgemäßen Mitteln, vorzugsweise in Mengen von insgesamt 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 12 Gew.-% bis 24 Gew.-%, enthalten sein, wobei darauf zu achten ist, daß die Menge an nichtionischem Tensid die genannte Obergrenze von 8 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, nicht übersteigt.

Zu den in Frage kommenden nichtionischen Tensiden gehören die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate und/oder Propoxylate von gesättigten oder einbis mehrfach ungesättigten linearen oder verzweigtkettigen Alkoholen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Der Alkoxylierungsgrad der Alkohole liegt dabei in der Regel zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 14 und insbesondere zwischen 6 und 10. Sie können in bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit den entsprechenden Alkylenoxiden hergestellt werden. Geeignet sind insbesondere die Derivate der Fettalkohole, obwohl auch deren verzweigtkettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Alkoxylate eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate, primärer Alkohole mit linearen, insbesondere Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Resten sowie deren Gemische. Außerdem sind entsprechende Alkoxylierungsprodukte von Alkylaminen, vicinalen Diolen und Carbonsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten Alkoholen entsprechen, verwendbar. Darüberhinaus kommen die Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Insertionsprodukte von Fettsäurealkylestern, wie sie gemäß dem in der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 angegebenen Verfahren hergestellt werden können, sowie Fettsäurepolyhydroxyamide, wie sie gemäß den Verfahren der US-amerikanischen Patentschriften US 1 985 424, US 2 016 962 und US 2 703 798 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 92/06984 hergestellt werden können, in Betracht. Zur Einarbeitung in die erfindungsgemäßen Mittel geeignete nichtionische Tenside vom sogenannten Alkylpolyglykosid-Typ sind Verbindungen der allgemeinen Formel  $(G)_{n}$ -OR $^{1}$ , in der R $^{1}$  einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, G eine Glykoseeinheit und n eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten. Bei der Glykosidkomponente  $(G)_n$  handelt es sich um Oligo- oder Polymere aus natürlich vorkommenden Aldose- oder Ketose-Monomeren, zu denen insbesondere Glucose, Mannose, Fruktose, Ga-

laktose, Talose, Gulose, Altrose, Allose, Idose, Ribose, Arabinose, Xylose und Lyxose gehören. Die aus derartigen glykosidisch verknüpften Monomeren bestehenden Oligomere werden außer durch die Art der in ihnen enthaltenen Zucker durch deren Anzahl, den sogenannten Oligomerisierungsgrad, charakterisiert. Der Oligomerisierungsgrad n nimmt als analytisch zu ermittelnde Größe im allgemeinen gebrochene Zahlenwerte an; er liegt bei Werten zwischen 1 und 10, bei den vorzugsweise eingesetzten Glykosiden unter einem Wert von 1,5, insbesondere zwischen 1,2 und 1,4. Bevorzugter Monomer-Baustein ist wegen der guten Verfügbarkeit Glucose. Der Alkyl- oder Alkenylteil  ${\sf R}^1$  der Glykoside stammt bevorzugt ebenfalls aus leicht zugänglichen Derivaten nachwachsender Rohstoffe, insbesondere aus Fettalkoholen, obwohl auch deren verzweigtkettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Glykoside eingesetzt werden können. Brauchbar sind auch in diesem Fall insbesondere die primären Alkohole mit linearen Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Besonders bevorzugte Alkylglykoside enthalten einen Kokosfettalkylrest, das heißt Mischungen mit im wesentlichen  $R^1$ =Dodecyl und  $R^1$ =Tetradecyl. Nichtionisches Tensid ist in einem erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in Mengen von 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, insbesondere von 3 Gew.-% bis 7 Gew.-% enthalten.

Erfindungsgemäße Mittel können stattdessen oder zusätzlich weitere Tenside, vorzugsweise synthetische Aniontenside des Sulfat- oder Sulfonat-Typs, in Mengen von vorzugsweise bis zu 22 Gew.-%, insbesondere von 7 Gew.-% bis 18 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten. Als für den Einsatz in derartigen Mitteln besonders geeignete synthetische Aniontenside sind die Alkyl- und/oder Alkenylsulfate mit 8 bis 22 C-Atomen, die ein Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkylsubstituiertes Ammoniumion als Gegenkation tragen, zu nennen. Bevorzugt sind die Derivate der Fettalkohole mit insbesondere 12 bis 18 C-Atomen und deren verzweigtkettiger Analoga, der sogenannten Oxoalkohole. Die Alkylund Alkenylsulfate können in bekannter Weise durch Reaktion der entsprechenden Alkoholkomponente mit einem üblichen Sulfatierungsreagenz, insbesondere Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure, und anschließende Neutralisation mit Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituierten Ammoniumbasen hergestellt werden. Derartige Alkyl- und/oder

Alkenylsulfate sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 7 Gew.-% bis 18 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 15 Gew.-% enthalten.

Zu den einsetzbaren Tensiden vom Sulfat-Typ gehören auch die sulfatierten Alkoxylierungsprodukte der genannten Alkohole, sogenannte Ethersulfate. Vorzugsweise enthalten derartige Ethersulfate 1 bis 30, insbesondere 2 bis 10 Ethylenglykol-Gruppen pro Molekül. Zu den geeigneten Aniontensiden vom Sulfonat-Typ gehören die durch Umsetzung von Fettsäureestern mit Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisation erhältlichen  $\infty$ -Sulfoester, insbesondere die sich von Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, und linearen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ableitenden Sulfonierungsprodukte, sowie die durch formale Verseifung aus diesen hervorgehenden Sulfofettsäuren.

Falls sowohl nichtionisches Tensid wie auch synthetisches Aniontensid enthalten ist, beträgt deren Gewichtsverhältnis im erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise 1:8 bis 1:2, insbesondere 1:6 bis 1:3.

Als weitere fakultative tensidische Inhaltsstoffe kommen Seifen in Betracht, wobei gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie aus natürlichen Fettsäuregemischen, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifen geeignet sind. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 Gew.-% bis 100 Gew.-% aus gesättigten C12-C18-Fettsäureseifen und zu bis 50 Gew.-% aus ungesättigten Seifen, beispielsweise Ölsäureseife zusammengesetzt sind. Vorzugsweise ist Seife in Mengen bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% enthalten. Insbesondere in flüssigen Mitteln können jedoch auch höhere Seifenmengen von in der Regel bis zu 15 Gew.-% enthalten sein.

Zu den sonstigen fakultativ in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen Inhaltsstoffen gehören oft als "soil-release"-Wirkstoffe bezeichnete schmutzablösevermögende Substanzen. Unter diese sind Copolyester zu rechnen, die Dicarbonsäureeinheiten, Alkylenglykoleinheiten und Polyalkylenglykoleinheiten enthalten und die wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit zu

Polyesterfasern beim Waschen von Textilien aus diesem Material besonders wirksam sind, aber auch bei Geweben aus anderem Material die erwünschte Wirkung zeigen können. Schmutzablösevermögende Copolyester der genannten Art wie auch ihr Einsatz in Waschmitteln sind seit langer Zeit bekannt. So beschreibt zum Beispiel die deutsche Offenlegungsschrift DT 16 17 141 ein Waschverfahren unter Einsatz von Polyethylenterephthalat-PolyoxyethylenglykolCopolymeren. Die deutsche Offenlegungsschrift DT 22 00 911 betrifft Waschmittel, die Niotensid und ein Mischpolymer aus Polyoxyethylenglykol und Polyethylenterephthalat enthalten. In der deutschen Offenlegungsschrift DT 22 53 063 sind saure Textilausrüstungsmittel genannt, die ein Copolymer aus einer dibasigen Carbonsäure und einem Alkylen- oder Cycloalkylenpolyglykol sowie gegebenenfalls einem Alkylen- oder Cycloalkylenglykol enthalten. Aus dem europäischen Patent EP 185 427 sind Methyl- oder Ethylgruppen-endverschlossene Polyester mit Ethylen-und/oder Polyethylenoxid-terephthalat-Einheiten Propylenterephthalatund Waschmitel, die derartiges Soil-release-Polymer enthalten, bekannt. Das europäische Patent EP 241 984 betrifft einen Polyester, Oxyethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten auch substituierte Ethyleneinheiten sowie Glycerineinheiten enthält. Derartige soil-release-Polyester sind in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,25 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% enthalten.

Zu den weiteren möglichen Inhaltsstoffen erfindungsgemäßer Mittel gehören wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Builder, insbesondere ausgewählt aus Alkalialumosilikat, kristallinem oder amorphem Alkalisilikat, monomerem Polycarboxylat, polymerem Polycarboxylat und deren Mischungen. Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise 20 Gew.-% bis 45 Gew.-% wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören insbesondere solche aus der Klasse der Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, sowie der polymeren (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbon-

säurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättiger Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5000 und 200000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise 50000 bis 120000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50000 bis 100000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstsanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei Carbonsäuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. In derartige Polymere kann als Monomer auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure eingehen, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem  $C_1$ - $C_4$ -Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Polymere enthalten dann 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methally|sulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind, besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz derartiger dritter Monomere werden vermutlich Sollbruchstellen in dem Polymer eingebaut, die für eine gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 200000, vorzugsweise zwischen 200 und 50000 und

insbesondere zwischen 3000 und 10000 auf. Alle genannten Polycarbonsäuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, verwendet und können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt werden.

Derartige organische Buildersubstanzen sind vorzugsweise in Mengen bis zu 15 Gew.-%, insbesondere bis zu 12 Gew.-% und besonders bevorzugt von 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% enthalten. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, Mitteln eingesetzt.

Als anorganische Buildermaterialien werden insbesondere wasserunlösliche, wasserdispergierbare, kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 35 Gew.-%, vorzugsweise von 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Alkalialumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, Zeolith P und gegebenenfalls Zeolith X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30  $\mu m$  auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm. Geeignete Substitute beziehungsweise Teilsubstitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline oder amorphe Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch miteinander vorliegen können. Die in den Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu  $SiO_2$  von 1:1,1 bis 1:12 auf. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na<sub>2</sub>0:SiO<sub>2</sub> von 1:2 bis 1:2,8. Derartige amorphe Alkalisilikate sind beispielsweise unter dem Namen Portil(R) im Handel erhältlich. Solche mit einem molaren Verhältnis Na<sub>2</sub>0:SiO<sub>2</sub> von 1:1,9 bis 1:2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. Als kristalline Silikate werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen

Formel  $Na_2Si_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$  eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl B- als auch  $\delta-$ Natriumdisilikate (Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·yH<sub>2</sub>O) bevorzugt. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0 452 428 beschrieben, können in Mitteln, welche ein erfindungsgemäßes Polymer enthalten, eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder EP 0 293 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform von erfindungsgemäßen Waschmitteln, welche ein erfindungsgemäßes Polymer enthalten, eingesetzt. Der Gehalt an Alkalisilikaten beträgt, insbesondere bei festen erfindungsgemäßen Mitteln, vorzugsweise 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% und insbesondere 7 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt der Gehalt an Alkalisilikat vorzugsweise 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% und insbesondere 7 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, beträgt dann vorzugsweise 1:2 bis 2:1.

Zusätzlich können die Mittel weitere in Waschmitteln übliche Bestandteile enthalten. Zu diesen fakultativen Bestandteilen gehören insbesondere Enzyme, Enzymstabilisatoren, Komplexbildner für Schwermetalle, beispielsweise Aminopolycarbonsäuren, Aminohydroxypolycarbonsäuren, Polyphosphonsäuren und/oder Aminopolyphosphonsäuren, Vergrauungsinhibitoren,

beispielsweise Celluloseether, Schauminhibitoren, beispielsweise Organopolysiloxane oder Paraffine, und Lösungsmittel sowie Farb- und Duftstoffe.

Lösungsmittel, die insbesondere in flüssigen erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden, sind neben Wasser vorzugsweise solche, die wassermischbar sind. Zu diesen gehören die niederen Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol, iso-Propanol, und die isomeren Butanole, Glycerin, niedere Glykole, beispielsweise Ethylen- und Propylenglykol, und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether.

Als gegebenenfalls enthaltene Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, Cellulasen, Hemicellulasen, Oxidasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Betracht. Vorzugsweise werden aus Pilzen oder Bakterienstämmen gewonnene enzymatische Wirkstoffe eingesetzt. Sie können in bekannter Weise durch Fermentationsprozesse aus geeigneten Mikroorganismen gewonnen werden. Proteasen sind im Handel beispielsweise unter den Namen BLAP(R), Savinase(R), Esperase(R), Maxatase(R), Optimase(R), Alcalase(R), Durazym(R) oder Maxapem(R) erhältlich. Die einsetzbare Lipase kann zum Beispiel aus Humicola lanuginosa, aus Pseudomonas-Arten, aus Fusarium-Arten, Rhizopus-Arten oder aus Aspergillus-Arten gewonnen werden. Geeignete Lipasen sind beispielsweise unter den Namen Lipolase(R), Lipozym(R), Lipo- $\max(R)$ , Amano(R)-Lipase, Toyo-Jozo(R)-Lipase, Meito(R)-Lipase und Diosynth(R)-Lipase im Handel erhältlich. Geeignete Amylasen sind beispielsweise unter den Namen Maxamyl(R), Duramyl(R) und Termamyl(R) handelsüblich. Die einsetzbare Cellulase kann ein aus Bakterien oder Pilzen gewinnbares Enzym sein, welches ein pH-Optimum vorzugsweise im schwach sauren bis schwach alkalischen Bereich von 6 bis 9,5 aufweist. Derartige Cellulasen sind beispielsweise aus den deutschen Offenlegungsschriften DE 31 17 250, DE 32 07 825, DE 32 07 847, DE 33 22 950 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 265 832, EP 269 977, EP 270 974, EP 273 125 sowie EP 339 550 bekannt. Handelsübliche Cellulasen sind Celluzyme(R) und Carezyme(R) der Firma Novo Nordisk sowie KAC(R) der Firma Kao.

Zu den gegebenenfalls, insbesondere in flüssigen Mitteln vorhandenen üblichen Enzymstabilisatoren gehören Aminoalkohole, beispielsweise Mono-.

Di-, Triethanol- und -propanolamin und deren Mischungen, niedere Carbonsäuren, wie beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 376 705 und EP 378 261 bekannt, Borsäure bzw. Alkaliborate, Borsäure-Carbonsäure-Kombinationen, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 451 924 bekannt, Borsäureester, wie beispielsweise aus der internationalen Patentanmeldung WO 93/11215 oder der europäischen Patentanmeldung EP 511 456 bekannt, Boronsäurederivate, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 583 536 bekannt, Calciumsalze, beispielsweise die aus der europäischen Patentschrift EP 28 865 bekannte Ca-Ameisensäure-Kombination, Magnesiumsalze, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 378 262 bekannt, und/oder schwefelhaltige Reduktionsmittel, wie beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldung EP 080 748 oder EP 080 223 bekannt.

Zu den geeigneten Schauminhibitoren gehören langkettige Seifen, insbesondere Behenseife, Fettsäureamide, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse, Organopolysiloxane und deren Gemische, die darüberhinaus mikrofeine, gegebenenfalls silanierte oder anderweitig hydrophobierte Kieselsäure enthalten können. Zum Einsatz in partikelförmigen Mitteln sind derartige Schauminhibitoren vorzugsweise an granulare, wasserlösliche Trägersubstanzen gebunden, wie beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift DE 34 36 194, den europäischen Patentanmeldungen EP 262 588, EP 301 414, EP 309 931 oder der europäischen Patentschrift EP 150 386 beschrieben.

Ferner kann ein erfindungsgemäßes Mittel Vergrauungsinhibitoren enthalten. Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen der Fasern zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet.

Die Herstellung flüssiger erfindungsgemäßer Mittel bereitet keinerlei Probleme und kann durch einfaches Vermischen ihrer Inhaltsstoffe erfolgen.

Die Herstellung teilchenförmiger erfindungsgemäßer Mittel kann in einfachster Weise durch Vermischen der Einzelpartikel in einem üblichen Mischer, insbesondere einem Trommel-, Rollen-, Band- oder Freifallmischer erfolgen, wobei fakultative sonstige pulverförmige Bestandteile und gewünschtenfalls auch flüssige beziehungsweise verflüssigte Bestandteile. zu denen insbesondere nichtionische Tenside, aber auch Farb- und Duftstoffe gehören, durch Aufsprühen zugemischt werden können. Es ist bevorzugt, die thermisch belastbaren Komponenten in im Prinzip bekannter Weise durch Sprühtrocknung einer wäßrigen Aufschlämmung in ein teilchenförmiges Produkt zu überführen und dieses gegebenenfalls mit thermisch empfindlichen Bestandteilen, zu denen insbesondere die Bleichmittel zu rechnen sind, zu vermischen. Auch der Einsatz bekannter Extrusions- und/oder Garnulationsverfahren ist zur Herstellung von erfindungsgemäßen teilchenförmigen Mitteln oder deren Teilprodukten möglich.

Erfindungsgemäße granulare Waschmittel mit hohem Schüttgewicht können vorzugsweise gemäß dem Verfahren der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 hergestellt werden. Dabei handelt es sich um das strangförmige Verpressen eines homogenen Vorgemisches aus Waschmittelinhaltsstoffen über Lochformen, welche vorzugsweise eine Öffnungsweite von 0,5 mm bis 5 mm aufweisen, anschließendes Zerkleinern des Extrudats und nachfolgende Behandlung in einem Rondiergerät, was zu weitgehend einheitlich kugelförmigen Produkten führt. Man erhält durch den verdichtenden Extrusionsschritt granulare Partikel mit Schüttgewichten von in der Regel 700 g/l bis 1050 g/l. Diese können komplette Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittel sein oder Bestandteile derartiger Mittel, die durch Zumischen üblicherweise nicht co-extrudierbarer weiterer Komponenten, beispielsweise fester oder in fester Form konfektionierter Schaumregulatoren oder Enzyme, komplettiert werden.

#### Beispiele

Ein pulverförmiges Waschmittel (BW) der in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung wurde mit allein und nach Zusatz von 1,2 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon mit einer mittleren molaren Masse von ca. 40 000 (V1), 8 Gew.-% Perboratmonohydrat und 2 Gew.-% TAED (V2), 1,2 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon und 8 Gew.-% Perboratmonohydrat (M1) sowie 1,2 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon, 8 Gew.-% Perboratmonohydrat und 2 Gew.-% TAED (M2) auf das Vermögen zur Verhinderung des "Anblutens" (Übertragung von Textilfarbe von gefärbtem Textil auf weißes Textil bei der gemeinsamen Wäsche) getestet. Dazu wurde jeweils weißes Baumwollgewebe zusammen mit dem in den Tabellen 2 und 3 angegebenen gefärbten Baumwolltextil (jeweils ladenneue, zuvor ungewaschene Textilien) gewaschen und nach Trocknen die Farbtonänderung (dE) des weißen Gewebes gemessen. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Wäschen bei 40 °C, in Tabelle 3 die der Wäsche bei 60 °C angegeben.

Tabelle 1: Zusammensetzung [Gew.-%]

	BW
Na-Dodecylbenzolsulfonat	13
Niotensid <sup>a</sup> )	1
Niotensid <sup>b</sup> )	5
Seife	2
Citronensäure	3
polymeres Polycarboxylat	4
Zeolith Na-A	38
Natriumsilikat	1
Natriumcarbonat	13
Wasser und Natriumsulfat au	f 100

- a) 5-fach ethoxylierter  $C_{16/18}$ -Fettalkohol
- b) 7-fach ethoxylierter  $C_{12/18}$ -Fettalkohol

Tabelle 2: Anbluten [dE] nach Wäsche bei 40 °C

gefärbtes Textil	BW	V1	<b>V</b> 2	M1	M2
Jeanshose, dunkelbraun	16,1	14,4	16,2	13,7	12,6
Jeanshose, brombeer	12,6	5,7	12,8	4,6	4,3
Cordhose, rot	7,1	4,7	6,9	5,5	4,8

Tabelle 3: Anbluten [dE] nach Wäsche bei 60 °C

gefärbtes Textil	. BW	V1	<b>V</b> 2	M1	<b>M</b> 2
Sweatshirt, dunkelgrün	13,5	14,8	14,9	13,1	11,9
Jeanshose, brombeer	21,1	9,6	22,7	9,4	9,4
Badetuch, blau	37,8	17,3	18,3	16,5	15,3

Man erkennt, daß die erfindungsgemäßen Mittel (M1 und M2) signifikant bessere Farbübertragungsinhibierungsleistung aufweisen, als die Mittel, welche die Kombination aus Bleichmittel und Polyvinylpyrrolidon nicht enthalten.

### Patentansprüche

- Farbübertragungsinhibierendes Waschmittel, enthaltend Tensid, Polyvinylpyrrolidon und Bleichmittel auf Aktivsauerstoffbasis, dadurch gekennzeichnet, daß es nichtionisches Tensid in Mengen bis zu 8 Gew.-% enthält.
- Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltenden Bleichaktivator enthält, wobei das Gewichtsverhältnis von Bleichaktivator zu Polyvinylpyrrolidon unter 5, vorzugsweise unter 4 und insbesondere im Bereich von 0,5 bis 3,5 beträgt.
- 3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,4 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon enthält.
- 4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyvinylpyrrolidon eine Molmasse im Bereich von 5 000 bis 4 000 000, insbesondere im Bereich von 10 000 bis 100 000 aufweist.
- 5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 6 Gew.-% bis 15 Gew.-% Bleichmittel auf Aktivsauerstoffbasis enthält.
- Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß
  das Bleichmittel auf Aktivsauerstoffbasis aus Wasserstoffperoxid, Alkaliperborat-Monohydrat, Alkalipercarbonat und deren Mischungen ausgewählt wird.
- 7. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 7 Gew.-% Bleichaktivator enthält.
- 8. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Bleichaktivator aus den unter Perhydrolysebedingungen lineare oder

verzweigtkettige aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Peroxocarbonsäure mit 2 bis 12 C-Atomen abspaltenden Verbindungen und deren Gemischen ausgewählt wird.

- 9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es frei von optischem Aufheller ist.
- 10. Verfahren zum Waschen von farbiger Wäsche, allein oder in Kombination mit weißer Wäsche, in wäßriger, tensidhaltiger Flotte, dadurch gekennzeichnet, daß die Waschflotte zumindest zeitweise eine Konzentration an Polyvinylpyrrolidon im Bereich von 0,01 g/l bis 1 g/l, insbesondere von 0,05 g/l bis 0,2 g/l, und eine Konzentration an Aktivsauerstoff im Bereich von 0,01 g/l bis 0,2 g/l, insbesondere von 0,03 g/l bis 0,15 g/l aufweist.
- 11. Verfahren zur Verhinderung von Farbtonänderungen und zur Inhibierung der Farbübertragung auf weiße oder andersfarbige Wäsche beim Waschen von farbiger Wäsche, allein oder in Kombination mit weißer Wäsche, in wäßriger, tensidhaltiger Flotte, dadurch gekennzeichnet, daß die Waschflotte zumindest zeitweise eine Konzentration an Polyvinylpyrrolidon im Bereich von 0,01 g/l bis 1 g/l, insbesondere von 0,05 g/l bis 0,2 g/l, und eine Konzentration an Aktivsauerstoff im Bereich von 0,01 g/l bis 0,2 g/l, insbesondere von 0,03 g/l bis 0,15 g/l aufweist.
- 12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentrationen an Polyvinylpyrrolidon und Aktivsauerstoff über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 90 Minuten, insbesondere von 10 Minuten bis 70 Minuten aufrechterhalten werden.
- 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirkung des Aktivsauerstoffs durch die in-situ-Bildung von Peroxocarbonsäure in der Waschflotte aus Bleichmittel auf Aktivsauerstoffbasis und Bleichaktivator verstärkt wird.

- 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Waschflotte eine Temperatur von bis zu 60 °C, insbesondere im Bereich von 30 °C bis 60 °C aufweist.
- 15. Verwendung eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 in einem Verfahren zum Waschen von farbiger Wäsche oder zur Verhinderung von Farbtonänderungen und zur Inhibierung der Farbübertragung auf weiße oder andersfarbige Wäsche beim Waschen von farbiger Wäsche.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter: nal Application No PCT/EP 96/02847

A. CLASS IPC 6	ification of subject matter C11D3/00 C11D3/39 C11D3/3	95 C11D3/37	
·	•		
	to International Patent Classification (IPC) or to both national class	sification and IPC	
	S SEARCHED locumentation searched (classification system followed by classific	ation symbols)	
IPC 6	C11D		
Documental	tion searched other than minimum documentation to the extent tha	t such documents are included in the fields s	earched
Electronic d	lata base consulted during the international search (name of data b	ase and, where practical, search terms used)	
C. DOCUM	IENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.
х	EP,A,O 628 624 (PROCTER & GAMBLE December 1994 cited in the application see page 17, line 35 - line 41; examples IIG,H,,IIIB,C see page 11, line 33 - line 37		1-13
Х	EP,A,O 508 034 (PROCTER & GAMBLE October 1992 see claims; example IV	:) 14	1-13
A	EP,A,O 653 480 (PROCTER & GAMBLE 1995 cited in the application see page 11, line 2 - line 19; e IIIA,C,D, see page 13, line 14 - line 15		1-13
Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
* Special ca	tegories of cited documents:	T later document published after the int	ernational filing date
	ent defining the general state of the art which is not	or priority date and not in conflict w cited to understand the principle or t	ith the application but heory underlying the
	tered to be of particular relevance document but published on or after the international	invention "X" document of particular relevance; the	claimed invention
filing of the file	date ent which may throw doubts on priority claim(s) or	cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the de	t be considered to
which	is cited to establish the publication date of another in or other special reason (as specified)	'Y' document of particular relevance; the cannot be considered to involve an ir	claimed invention
	ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	document is combined with one or ments, such combination being obvio	ore other such docu-
"P" docum	ent published prior to the international filing date but	in the art.  '&' document member of the same patent	
	actual completion of the international search	Date of mailing of the international se	
Date of title	Security security as see some image and see	1 4. 11. 96	
3	1 October 1996	17.11.30	•
Name and i	mailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk	-	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Far (+31-70) 340-3016	Loiselet-Taisne,	\$

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Interr nal Application No
PCT/EP 96/02847

				PCT/EP 96/02847			
Patent document cited in search report	Publication date	Patent memb		Publication date			
EP-A-0628624	14-12-94	EP-A- EP-A- CA-A- CA-A- WO-A- WO-A- WO-A- CA-A- CA-A- US-A- WO-A- WO-A-	0653480 0587550 0635566 2176696 2176697 0736085 9517495 9517496 7974394 9513348 4545693 2140283 1084211 9402580 5458809 7315094 2167373 9503382	17-05-95 16-03-94 25-01-95 29-06-95 29-06-95 09-10-96 29-06-95 29-06-95 29-05-95 18-05-95 14-02-94 03-02-94 23-03-94 03-02-94 17-10-95 20-02-95 02-02-95			
EP-A-0508034	14-10-92	AU-B- AU-A- BR-A- CA-A- CN-A- JP-T- NO-A- NZ-A- TR-A- AU-B- AU-A- BR-A- CA-A- CN-A-	663084 1798692 9205889 2108164 1067917 6506721 933603 242315 26786 665193 1757992 9205891 2108165 1066878 69117490 69117490 0508358 2083560 6506497 933644 242314	28-09-95 17-11-92 05-07-94 13-10-92 13-01-93 28-07-94 10-12-93 26-05-95 15-05-95 21-12-95 17-11-92 27-09-94 13-10-92 09-12-92 04-04-96 26-09-96 14-10-92 16-04-96 21-07-94 02-12-93 24-02-95			

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

auformation on patent family members

Interr hal Application No
PCT/EP 96/02847

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0508034		SK-A- WO-A- WO-A-	110493 9218597 9218598	06-07-94 29-10-92 29-10-92
EP-A-0653480	17-05-95	AU-A- EP-A- WO-A-	7974394 0628624 9513348	29-05-95 14-12-94 18-05-95

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte onales Aktenzeichen
PCT/EP 96/02847

A. KLAS	SIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES	<del></del>	
IPK 6	C11D3/00 C11D3/39 C11D3/	395 C11D3/37	
1			
Nach der	Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationaler	Klassifikation and des IDV	
	ERCHIERTE GEBIETE	TOBSTICATION WILL BET TEX	
Recherchie	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssy	mbole)	
IPK 6	C11D		
1			
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüßtoff gehörende Veröffentlichungen	, soweit diese unter die recherchierten Gehie	te fallen
i	•		
Während d	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank	(Name der Datenbank und evtl. verwendet	e Suchhegriffe)
i			
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Ang	abe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
			5317 Elipi Cali 141.
х	EP,A,0 628 624 (PROCTER & GAMBLE	7)	1-13
	14.Dezember 1994	• /	1-15
	in der Anmeldung erwähnt		
	siehe Seite 17, Zeile 35 - Zeile	41;	
	Ansprüche; Beispiele IIG, H, , IIIB	, C	
	siehe Seite 11, Zeile 33 - Zeile	3/	
Х	EP,A,O 508 034 (PROCTER & GAMBLE	1	1-13
	14.0ktober 1992	,	T-12
	siehe Ansprüche; Beispiel IV		
	FD 4 0 5F2 400 (PROSTER & ANNE )		,
Α	EP,A,0 653 480 (PROCTER & GAMBLE 1995	) 17.Mai	1-13
	in der Anmeldung erwähnt		
	siehe Seite 11, Zeile 2 - Zeile	19:	
	Beispiele IIIA,C,D,		
	siehe Seite 13, Zeile 14 - Zeile	15	
		·	
		i	
Weith	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu hanen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
* Besondere	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	T' Spätere Veröffentlichung, die nach den	internationales Anneldedans
"A" Veröffe	ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, cht als besonders bedeutsam anzuschen ist	oder dem Prioritätsdatum veröffendlich Anmeldung nicht kollidiert, sondern ni	it worden ist und mit der
"E" älteres i	Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen	Erlindung zugrundeliegenden Prinzips Theorie angegeben ist	oder der ihr zugrundeliegenden
Anmei	dedatum veröffentlicht worden ist ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-	"X" Veröffentlichung von besonderer Beder	itung, die beanspruchte Erfindung
	n zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer 1 im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden	kann allein aufgrund dieser Veröffentli erfinderischer Tätigkeit beruhend betra	chtet werden
sol) ode ausgefü	if the aut einem antieren besonderen Grund angegeben ist (wie	kann nicht als auf erfinderischer Tätigl	teit berühend betrachtet
O. Actolle	ntlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, nutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	Veröffentlichungen dieser Kategorie in	einer oder mehreren anderen Verhindung gebracht wird und
"P" Veröffer	ntlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach anspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	diese Verbindung für einen Fachmann *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselbe	naheliegend ist
	bschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Rec	
		l	
31	.Oktober 1996	<b>34.</b> 1	1.96
Name und P	ostanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Peunilmächtisten B. die	
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter	·
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	laisalat Tala	
<b></b>	Fax: (+31-70) 340-3016	Loiselet-Taisne,	•

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichu $\omega_{\rm o}$ en, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter viales Aktenzeichen
PCT/EP 96/02847

			PCI/EF	96/0284/
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglie Paten	d(er) der tfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0628624	14-12-94	EP-A- EP-A-	0653480 0587550	17-05-95 16-03-94
•		EP-A- CA-A-	0635566 2176696	25-01-95 29-06-95
		CA-A-	2176697	29-06-95
		EP-A-	0736085	09-10-96
		WO-A-	9517495	29-06-95
		WO-A-	9517496	29-06-95
		AU-A-	7974394	29-05-95
		WO-A- AU-A-	9513348 4545693	18-05-95 14-02-94
		CA-A-	2140283	03-02-94
		CN-A-	1084211	23-03-94
		WO-A-	9402580	03-02-94
		US-A-	5458809	17-10-95
		AU-A-	7315094	20-02-95
	,	CA-A- WO-A-	2167373 9503382	02-02-95 02-02-95
EP-A-0508034	14 <b>-</b> 10-92	AU-B-	663084	28-09-95
		AU-A- BR-A-	1798692 9205889	17-11-92 05-07-94
		CA-A-	2108164	13-10-92
		CN-A-	1067917	13-01-93
		JP-T-	6506721	28-07-94
		NO-A-	933603	10-12-93
		NZ-A-	242315	26-05-95 15-05-95
		TR-A- AU-B-	26786 665193	21-12-95
		AU-A-	1757992	17-11-92
		BR-A-	9205891	27-09-94
		CA-A-	2108165	13-10-92 09-12-92
		CN-A- DE-D-	1066878 69117490	04-04-96
		DE-T-	69117490	26-09-96
		EP-A-	0508358	14-10-92
		ES-T-	2083560	16-04-96
		JP-T-	6506497	21-07-94
		NO-A-	933644	02-12-93 24-02-95
		NZ-A-	242314	24-U2-33

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichun, die zur selben Patentfamilie gehören

Interr nales Aktenzeichen
PCT/EP 96/02847

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung			Datum der Veröffentlichung
EP-A-0508034		SK-A- . WO-A- WO-A-	110493 9218597 9218598	06-07-94 29-10-92 29-10-92
EP-A-0653480	17-05-95	AU-A- EP-A- WO-A-	7974394 0628624 9513348	29-05-95 14-12-94 18-05-95

Formblatt PCT/ISA/218 (Anhang Patentfamilis)(Juli 1992)